

24.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 9 日
Date of Application:

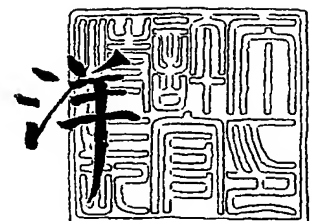
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 5 0 5 9 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 5 0 5 9 0]

出 願 人 株式会社荏原製作所
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 031905
【提出日】 平成15年10月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B09C
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社荏原総合研究所
 内
 【氏名】 下村 達夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
【代理人】
 【識別番号】 100089705
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 206 区
 ユアサハラ法律特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 社本 一夫
 【電話番号】 03-3270-6641
【選任した代理人】
 【識別番号】 100075236
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗田 忠彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092015
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 桜井 周矩
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092886
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村上 清
【選任した代理人】
 【識別番号】 100102727
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 細川 伸哉
【選任した代理人】
 【識別番号】 100112634
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松山 美奈子
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114904
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小磯 貴子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 051806
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0201070

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

重金属類を含む固体状被汚染物から重金属類を除去する方法であって、該固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出工程と、該溶出した重金属類イオンを該固体状被汚染物及び間隙水から分離させる分離工程と、を同一の容器内で並行して行い、該重金属類イオンの溶出及び分離が完了するまで、該固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気の共存下に維持することを特徴とする固体状被汚染物の浄化方法。

【請求項 2】

前記還元的雰囲気は、該カソード電極の電位が水素標準電極電位に対して -0.16 V 以下とすることにより提供されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記強酸性雰囲気は、前記固体状被汚染物の間隙水の pH が 3 以下であり、前記強アルカリ性雰囲気は、前記固体状被汚染物の間隙水の pH が 12 以上である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段と、酸性物質又はアルカリ性物質を供給する酸性物質又はアルカリ性物質供給手段と、還元的雰囲気を提供するカソード電極と、隔膜と、アノード電極と、を具備し、該隔膜によって該アノード電極を含むアノード区域と、該カソード電極、固体状被汚染物供給手段及び酸性物質又はアルカリ性物質供給手段を含むカソード区域と、が形成され、該カソード区域は還元的雰囲気及び強酸性若しくは強アルカリ性雰囲気に維持され、該固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出及び該溶出した重金属類イオンの該固体状被汚染物及び間隙水からの分離を並行して行う反応槽を含む固体状被汚染物の浄化装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】重金属類による固体状被汚染物の浄化方法及び装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、重金属による環境汚染物の浄化技術に関し、特に鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)などの重金属類を、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰などの固体状被汚染物から、分離除去する浄化方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

重金属で汚染された土壌を浄化修復する方法として、電気化学的手法を用いる方法が提案されている(特開平11-253924号公報)。この方法によれば、汚染土壌を酸性溶媒と混合してスラリーを形成させ、汚染土壌から重金属イオンをスラリー(間隙水)中に抽出させた後に、重金属イオンを含むスラリーを濾過材により濾過しつつ直流電圧を印加して、濾過材により隔離形成されているカソード部に、スラリーから濾過された重金属イオンを移行させて、汚染土壌から重金属を分離する。

【0003】

しかし、この方法では、カソード部とスラリーとが濾過材により隔離されているので、間隙水はアノード側から濾過材を通過してカソード側に流れ、スラリーはカソードの還元電位によって還元されることがなく、逆にアノードの酸化電位によって酸化的雰囲気中に維持される可能性が高い。そのため、鉛、カドミウム、水銀等の固体付着物のうち、鉄マンガン吸着態及び有機物結合態と呼ばれる難溶性の付着形態をとる画分を効率的に抽出できず、土壌中重金属類含有濃度を十分に低下させることができない、という問題がある。

【0004】

また、焼却灰から重金属類を除去する方法として、汚染焼却灰をpH調整し、均一なスラリーとした後、攪拌機及びカソード、アノードを具備する分離回収槽に導入して直流電圧を印加することにより、重金属を電極に付着させる方法が提案されている(特開2002-126692号公報)。

【0005】

しかし、この方法では、分離回収槽内に設けられたカソード及びアノードにスラリーが直接接触するので、アノードから発生する塩素、酸素ガスなどの影響によってスラリーを還元的雰囲気中に維持することができない。そのため、上述の鉄マンガン吸着態及び有機物結合態と呼ばれる難溶性の付着形態をとる画分を効率的に抽出できず、焼却灰中重金属類含有濃度を十分に低下させることができない、という問題がある。

【0006】

さらに、焼却灰からの重金属類の除去方法として、汚染焼却灰を酸抽出した後に固液分離し、得られた抽出液に対して、陰極電位を段階的に低下させて電解を行うことにより、複数種の金属を段階的に析出させて重金属類を回収する方法が提案されている(特開2002-173790号公報)。

【0007】

しかし、この方法でも、酸抽出時に還元電位が印加されていないため、上述の難溶性の付着形態をとる画分を効率的に抽出できず、焼却飛灰中重金属類含有濃度を十分に低下させることができない。

【0008】

また、この方法では、重金属類の水溶液中への抽出と水溶液からの分離を同時に行わず2段階に分けて行っているため、抽出段階において水溶液中の重金属類濃度が上昇し、特に溶解度積の小さい重金属塩類を完全に溶解しきれない、という問題がある。さらに、間隙水中に高濃度の重金属類が溶解している状態で固液分離を行うため、固液分離後も残留する間隙水(スラッジ)に含まれる重金属類を焼却灰から除去できない、という問題もある。

【0009】

これらの従来の方法は、酸を用いて重金属類を溶出させ、次いで溶出した重金属類を電極電位差によって移動及び／又は析出させる反応を利用するものである。上記何れの方法においても、カソードの還元電位によって固体状被汚染物を還元的雰囲気中に維持して、重金属類の溶出を促進させる、という思想は開示も示唆もされていない。

【0010】

【特許文献1】特開平11-253924号公報

【特許文献2】特開2002-126692号公報

【特許文献3】特開2002-173790号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、重金属類の難溶性の画分まで確実に除去し、固体状被汚染物中重金属類含有濃度そのものを低下させ、将来にわたって汚染リスクを排除することができる固体状被汚染物の浄化方法及び装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、鋭意研究の結果、従来方法と異なり、重金属類で汚染された固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気中の共存下に維持することにより、固体状被汚染物に含まれる重金属類を溶出させることができ、固体状被汚染物から重金属類の難溶性の画分までを除去することができる、ことを知見して、本発明をなしたものである。

【0013】

一般に、重金属類は、固体状被汚染物中において、イオン交換態、炭素塩結合態、鉄マンガン吸着態又は有機物結合態などの形態で存在している。これらの形態のうち、イオン交換態で存在する重金属類は、強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気下では、腐食域に入り、水溶出濃度が高められる。一方、炭素塩結合態、鉄マンガン吸着態及び有機物結合態などの形態で存在する重金属類は、強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気下であってもなお溶解度が低く、溶出しにくい。これら難溶性の形態で存在する重金属類をさらに還元的雰囲気下に供することで、腐食域に移行させ、水への溶解度を増加させることができる。

【0014】

本発明者らは、還元電位を供給するカソード電極とアノード電極との間に隔膜を位置づけて、カソード電極を含むカソード区域と、アノード電極を含むアノード区域と、に隔離させて、固体状被汚染物をカソード区域に供給して、カソード電極と接触させるが、アノード電極には接触させないことで、重金属類を含む固体状被汚染物を還元的雰囲気下に維持することができ、同時にカソード電極表面への重金属類の電解析出を行うことができることを知見した。重金属類がカソード電極表面に析出して間隙水中から除かれることにより、溶解度積の低い重金属塩類も順次溶解するようになり、抽出効率を更に高めることができる。

【0015】

また、汚染重金属が水銀である場合には、カソード電極表面から発生する水素ガス及び／又は窒素ガスを槽内に供給して曝気することにより、水銀イオンが還元されて生じる揮発性の0価水銀が水素ガス及び／又は窒素ガスに随伴して容易に気相へ移行するので、間隙水中から分離することができる、ことをも知見した。

【0016】

本発明によれば、重金属類を含む固体状被汚染物から重金属類を除去する方法であって、該固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出工程と、該溶出した重金属類イオンを該固体状被汚染物及び間隙水から分離させる分離工程と、を同一の容器内で並行して行い、該重金属類イオンの溶出及び分離が完了するまで、該固体状被汚染物を還元的雰囲気及び強酸性もしくは強アルカリ性雰囲気中の共存下に維持することを特徴とする固体状被汚染物

の浄化方法が提供される。

【0017】

より詳細には、固体状被汚染物中にイオン交換態、炭酸塩結合態、鉄マンガン吸着態又は有機物結合態などの形態で存在している重金属類を、カソード電極により提供される還元的雰囲気下で十分な量の酸性水溶液又はアルカリ性水溶液と接触させることにより、イオン交換脱着させて、水溶液中に溶出させ、カソード電極表面へ電解析出させるかあるいは水銀の場合には曝気除去することにより、重金属類を固体状被汚染物から除去するものである。本発明においては、重金属類の固体状被汚染物からの溶出と分離が単一の槽内で完結するため、後処理の固液分離工程においてはスラリーを還元的雰囲気に維持する必要がない。

【0018】

本発明により浄化することができる固体状被汚染物としては、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰、ヘドロなどの重金属類を含む固体状被汚染物を好ましく挙げることができる。また、本発明により分離除去される重金属類としては、鉛 (Pb)、カドミウム (Cd)、水銀 (Hg) などを好ましく挙げることができる。

【0019】

本発明において用いる還元的雰囲気は、カソード電極電位の調整により形成されることが好ましい。

カソード電極電位の調整は、水素標準電極に対して -0.16 V 以下、より好ましくは -0.25 V 以下のカソード電極電位となるように行うことが好ましい。カソード電極電位の調整による還元的雰囲気の提供は、アノード電極、隔膜、参照電極及びカソード電極の組み合わせにおいて、隔膜をアノード電極とカソード電極の間に配置することにより行うことができる。この場合、隔膜を介してアノード電極側より酸が供給されるので、多量の酸を供給する必要性を排除することができる、という利点がある。

【0020】

本発明において用いることができるカソード電極としては、導電性があり、固体状被汚染物を含むスラリーとの摩擦による損耗が小さく、汚染重金属類よりも高い標準電極電位を持つものであることが好ましく、例えば、グラッシカーボン (東海カーボン)、銅、チタン、チタンコート金属などを挙げることができる。カソード電極は、重金属を電解析出させるために広い表面性を持つことが好ましく、例えば繊維状又は網目状の構造を持つことが好ましい。

【0021】

本発明において用いるアノード電極は、固体状被汚染物を酸化的雰囲気に曝すことのないように、固体状被汚染物と直接接触せずに通電することができる構成にすることが好ましい。本発明において用いることができるアノード電極は、導電性があり、強酸性 (好ましくは $\text{pH} 3$ 以下) もしくは強アルカリ性 (好ましくは $\text{pH} 12$ 以上) 水溶液中での耐性があり、陽極腐食に対する耐性があることが好ましく、例えば、ファーンズブラック、グラファイト、チタン、チタンコート金属などを挙げることができる。

【0022】

本発明において隔膜は、カソード電極とアノード電極との間に位置づけられ、カソード電極を含むカソード区域とアノード電極を含むアノード区域とを隔離する。

本発明において用いることができる隔膜としては、水溶液中の特定のイオン以外の物質の移動を制御する機能を有する隔膜であって、イオン交換を行ってアノード電極及びカソード電極間の回路を閉じる機能を有し、且つ塩素ガス、酸素ガス、溶存塩素、溶存酸素などの透過を防止してカソード区域の還元的雰囲気を維持する機能を有する隔膜を挙げることができる。具体的には、スルホン酸基を有するフッ素樹脂系イオン交換膜 (陽イオン交換膜) を好ましく挙げることができる。スルホン酸基は、親水性があり、高い陽イオン交換能を有する。

【0023】

また、より安価な隔膜として、主鎖部のみをフッ素化したフッ素樹脂系イオン交換膜や

、芳香族炭化水素系イオン交換膜も利用することができる。このようなイオン交換膜としては、例えばIONICS製NEPTON CR61AZL-389、トクヤマ製NEOSEPTA CM-1又は同CMB、旭硝子製Selemon CSVなどの市販製品を好ましく用いることができる。

【0024】

また、アノード電極と固体状被汚染物質とを隔離するために用いる隔膜としては、陰イオン交換膜を用いることもできる。具体的には、アンモニウムヒドロキシド基を有するヒドロキシドイオン交換膜を好ましく挙げることができる。このような陰イオン交換膜としては、例えば、IONICS製NEPTON AR103PZL-389、トクヤマ製NEOSEPTA AHA、旭硝子製Selemon ASVなどの市販製品を好ましく用いることができる。

【0025】

さらに、本発明において用いることができる隔膜としては、官能基を有しないMF（マイクロフィルタ）、UF（ウルトラフィルタ）膜やセラミック、アスベストなどの多孔質濾材、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン製の織布等を用いることができる。これらの官能基を有しない隔膜は、孔径が $5\mu\text{m}$ 以下で、非加圧条件でガスを透過しないものが好ましく、例えば、Schweiz Seidengazefabrik製のPE-10膜、Flon Industry製のNY1-HD膜などの市販品を好ましく用いることができる。

【0026】

本発明において用いる強酸性雰囲気は、固体状被汚染物の間隙水のpHが3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。このような強酸性雰囲気とすることで、土壤中に存在する硫化鉄などの影響を排除することができる。本発明における強酸性雰囲気は、固体状被汚染物に、酸を添加することにより形成することができる。添加することができる酸としては、塩酸、有機酸、例えば、メタンスルホン酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸、テレフタル酸などを好ましく挙げることができる。

【0027】

本発明において用いる強アルカリ性雰囲気は、固体状被汚染物の間隙水のpHが12以上であることが好ましく、13以上であることがより好ましい。本発明における強アルカリ性雰囲気は、固体状被汚染物に、アルカリ性物質を添加することにより形成することができる。添加することができるアルカリ性物質としては、水酸化物塩、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを好ましく挙げることができる。

【0028】

一般に、重金属類は、強アルカリ性雰囲気下よりも強酸性雰囲気下で、より溶出しやすい。しかし、除去すべき固体状被汚染物の性質によっては、強酸性雰囲気よりも強アルカリ性雰囲気の方が、好ましい場合もある。例えば、固体状被汚染物が鉄を多量に含む土壤である場合には、強酸性雰囲気下では鉄が溶出して電極を被覆したり、閉塞などの問題を生じるかもしれないので、強アルカリ性雰囲気とすることが好ましい。さらに、固体状被汚染物の状態によっては、酸性物質もしくはアルカリ性物質の添加を要しない場合もある。固体状被汚染物が焼却灰である場合には、焼却灰が強アルカリ性であるから、アルカリ性物質を添加するまでもなく、強アルカリ性雰囲気を形成できる。

【0029】

本発明においては、さらに、浄化すべき土壤などの現場の条件に応じて、固体状被汚染物に、重金属類の溶出及び水溶液中での安定化に寄与する界面活性剤、錯イオン形成剤及びキレート剤、固体状被汚染物のpH変動を抑制する緩衝剤、還元的雰囲気を維持する電子供与体及び還元剤、及びこれらの組み合わせから選択される物質を添加してもよい。これらの添加剤としては、例えば、界面活性剤としてSDS（ドデシル硫酸ナトリウム）及びカチオン界面活性剤、錯イオン形成剤としてクエン酸、シュウ酸、及び乳酸、キレート剤としてEDTA（エチレンジアミン四酢酸）及びNTA（ニトリロ三酢酸）、緩衝剤としてリン酸緩衝液、トリス緩衝液及び塩酸-塩化カリウム緩衝液、電子供与体として水素、糖、有機酸（塩）、アルコール、各種有機排水、アスコルビン酸、DDT（ジチオスレイトール）、クエン酸チタニウム、鉄粉及びグラニュー鉄などを好ましく挙げることができる。錯イオン形成剤やキレート剤を添加する場合には、重金属類がカソード電極表面へ電解析出

する電位が低下する可能性があるので、予備試験を行って適当な電位を設定することが必要である。

【0030】

また、本発明によれば、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段と、酸性物質又はアルカリ性物質を供給する酸性物質又はアルカリ性物質供給手段と、還元的雰囲気を提供するカソード電極と、隔膜と、アノード電極と、を具備し、該隔膜によって該アノード電極を含むアノード区域と、該カソード電極、固体状被汚染物供給手段及び酸性物質又はアルカリ性物質供給手段を含むカソード区域と、が形成され、該カソード区域は還元的雰囲気及び強酸性若しくは強アルカリ性雰囲気に維持され、該固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出及び該溶出した重金属類イオンの該固体状被汚染物及び間隙水からの分離を並行して行う反応槽を含む固体状被汚染物の浄化装置が提供される。

【0031】

好ましい実施形態において、反応槽は、固体状被汚染物と酸性物質又はアルカリ性物質と水とを含む混合物をスラリー状態にするスラリー形成槽である。カソード区域に提供される還元的雰囲気は、カソード電極電位を水素標準電極に対して -0.16 V 以下、好ましくは -0.25 V 以下に調整することによって達成することが好ましい。カソード電極電位が -0.16 V よりも高いと、鉛やカドミウムなどがカソード電極表面に電解析出することができないので好ましくない。カソード電極電位を例えば -0.16 V 以下 -0.35 V 以上の範囲に調整することで、鉛やカドミウムなどの電解析出反応を生じさせることができる一方で、スラリー中に含まれる鉄の析出や、水の電気分解による水素発生が抑制されるので、重金属類の電解析出反応をある程度特異的に生じさせることができる。

【0032】

カソード電極電位の調整は、特に限定されるものではないが、定電位電源装置を用いて行うことが好ましい。定電位電源装置を用いる場合には、適正な電位にカソード電極電位を制御することができ、重金属類の電解析出反応によって負方向の電流が発生し、重金属類の電解析出が終了すると負方向の電流値が低下するので、電流値を観察することにより重金属類の電解析出反応が完了したことを確認することができ、且つ不必要な電解反応を生じさせて電気を浪費することを防止できる、という利点もある。また、カソード電極の素材によっては、逆にカソード電極を構成する成分が溶解して逆方向の電流を生じさせる可能性もあるので、カソード電極電位を定電位電源装置などを用いて調整することが望ましい。あるいは、処理が一定の条件で行われていて電流値と電解反応の関係を把握している場合には、電極間の電流値とその正負を測定することにより、カソード電極側でカソード反応が生じていることを確認することもできる。

【0033】

〔好ましい実施形態〕

図1は、電解析出反応を利用して、鉛やカドミウムなどを除去回収する本発明の好ましい実施形態を示す概略説明図である。

【0034】

図1に示す浄化装置1は、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段22と、酸性物質又はアルカリ性物質を供給する酸性物質又はアルカリ性物質供給手段24と、還元的雰囲気を提供するカソード電極Cと、隔膜Mと、アノード電極Aと、を具備し、隔膜Mによってアノード電極Aを含むアノード区域10と、カソード電極C、固体状被汚染物供給手段22及び酸性物質又はアルカリ性物質供給手段24を含むカソード区域20と、が形成され、カソード区域20は還元的雰囲気及び強酸性若しくは強アルカリ性雰囲気に維持され、固体状被汚染物からの重金属類イオンの溶出及び溶出した重金属類イオンの固体状被汚染物及び間隙水からの分離を並行して行う反応槽2を含む固体状被汚染物の浄化装置である。

【0035】

反応槽2には、さらに、水を反応槽2のカソード区域20に供給する水供給手段26、

反応槽 2 内の混合物の pH を測定する pH 計 28、及び反応槽 2 内で形成された混合物のスラリーを抜き出すためのスラリー抜き出し口 30 が設けられている。スラリー抜き出し口 30 には、スラリー移送ライン 32 及びスラリー移送ライン 32 上に設けられたスラリーポンプ 34 が接続されている。スラリー移送ライン 32 は、固液分離装置 3 に接続されている。固液分離装置 3 には、分離した固体を抜き出す固体抜き出しライン 36 と、分離した液体を抜き出す液体抜き出しライン 38 と、が接続している。液体抜き出しライン 38 からは、液体の一部を循環液として反応槽 2 に戻す液体循環ライン 40 が分岐している。

【0036】

この浄化装置 1 を用いて、重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化する態様を説明する。まず、固体状被汚染物供給手段 22 を介して、土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物などの重金属類で汚染されている固体状被汚染物を反応槽（スラリー形成槽）2 に供給する。このとき、固体状被汚染物が非飽和状態、すなわち固体状被汚染物の空隙が水で飽和していない場合には、水供給手段 26 又は液体循環ライン 40 を介して適量の水を供給して、飽和状態とする。スラリー形成槽 2 内で、供給された固体状被汚染物、及び場合によっては水を攪拌混合して、スラリー状にする。pH 計 28 を用いて、スラリーの pH を測定しながら、酸性物質又はアルカリ性物質供給手段 24 を介して酸性物質もしくはアルカリ性物質を添加してスラリーの pH を 3 以下又は 12 以上となるように調整する。スラリーの酸化還元電位を測定しながら、カソード電極 C の酸化還元電位が水素標準電極に対して -0.16 V 以下となるように調整する。この状態で、スラリー中では、固体状被汚染物から重金属類が溶出し、次いでカソード電極 C 表面に電解析出するようになる。このとき、カソード電極 C の電極電位が低いほど、電解析出反応速度は上昇するが、電極電位が低すぎると（例えば、鉛の場合、約 -0.6 V 以下）、電解析出時に重金属が緻密な被膜を形成せず、一旦形成した被膜が攪拌の剪断力により剥離しやすくなるので、汚染物や装置の条件に応じて適切な電極電位を選定する。

【0037】

次に、スラリーポンプ 34 を作動させて、スラリーを固液分離機 3 に圧送し、液体と、浄化脱水固体（土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物由来の固体脱水物など）と、に分離する。分離された固体分は、固体抜き出しライン 36 を介して抜き出され、重金属類で汚染されていない土壌、汚泥、ヘドロ又は焼却灰などとして、処理することができる。分離された液体は、液体抜き出しライン 38 を介して抜き出され、液体循環ライン 40 を介してスラリー形成槽 2 に再循環されるか、余剰排液として排水される。

【0038】

カソード電極 C 表面に電解析出した重金属類は、電極を交換する際に系外に取り出されるか、又はカソード電極の再生、例えば電極電位を約 -0.1 V に一時的に上昇させることにより、電極表面から溶離させて重金属濃縮液として回収し、重金属汚染物として廃棄するか、又は重金属原料として再利用することができる。電極の再生時に余り高い電位を印加すると（例えば、銅電極の場合には約 0.0 V）、電極の構成成分が溶解してしまうので、電極電位を電極構成成分が溶解しない範囲に設定するか、あるいは高い電位を印加する時間を短時間に管理することが望ましい。

【0039】

図 2 は、重金属類として水銀を含む場合に特に適する本発明の実施形態の概略図である。図 2 に示す浄化装置 1A は、図 1 に示す浄化装置とほぼ同様の構成であるが、反応槽 2 に窒素ガスなどの不活性ガスを供給する不活性ガス供給手段 27 と、重金属蒸気含有ガス中の重金属を捕集する重金属トラップ 5 をさらに具備する。重金属トラップ 5 には、排気ライン 51 が設けられていて、重金属トラップ 5 で重金属を捕集除去した後の気体を排出するように構成されている。重金属トラップ 5 としては、例えば硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を入れたガス洗浄瓶や、硫黄粉末などの酸化剤を担持させたガス処理担体を用いることができる。

【0040】

この浄化装置 1 A を用いる固体状被汚染物の浄化態様は、重金属トラップ 5 の作用以外は、図 1 に示す浄化装置 1 において説明した態様とほぼ同様であるので、ここでは重金属トラップ 5 の作用のみ説明する。

【0041】

本浄化装置 1 A は、特に水銀を含む固体状被汚染物の浄化に適する。水銀を含む固体状被汚染物をスラリー形成槽 2 内に供給して、還元的雰囲気及び強酸性又は強アルカリ性雰囲気に維持することにより、固体状被汚染物から水銀を含む重金属が溶出し、次いで水銀は還元され、気化するようになる。気化した水銀は、カソード電極で発生する水素ガス及び／又は不活性ガス供給手段 27 からスラリー形成槽 2 内に供給された窒素ガス等の不活性ガスにより随伴されて、スラリーから気相に移行し、重金属トラップ 5 に捕集される。捕集された水銀などの重金属は、重金属汚染物として廃棄するか、又は重金属原料として再利用することができる。

【実施例】

【0042】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0043】

【実施例 1】鉛汚染土壌の電解析出除去試験

2000 mL 容プレキシガラス製リアクターの中央部に、陽イオン交換膜（トクヤマ NEOSEPTA CMB）を設置して、リアクターを 2 分し、カソード区域及びアノード区域を設けた。

【0044】

カソード区域に、難水溶性の鉛汚染土壌（鉛含有濃度 5000 mg/kg 乾土）100 g と、水道水 800 mL と、1:1 塩酸 50 mL と、を添加し、テフロン（登録商標）製攪拌羽根で 500 rpm の速度で攪拌し、被験系とした。

【0045】

銅製金網のカソード電極を被験系内に挿入し、ポテンシostat（定電位電源装置）を介してアノード電極と接続させた。

アノード区域には、水道水 800 mL と、1:1 塩酸 5 mL と、を添加し、グラファイト製のアノード電極を挿入した。

【0046】

参照電極をカソード区域に挿入し、カソード電極電位が水素標準電極電位に対して -0.25 V となるように、ポテンシostat を調節した。カソード電極電位が -0.25 V に達してから 20 分間運転した後、リアクター内のスラリーを GF/B 濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。反応時間中、カソード区域のスラリーの pH は、1.0 以下に維持した。吸引濾過後、濾液中の鉛濃度と濾過後の土壌中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法を用いて測定した。同じ実験装置を用いて、カソード電極電位を水素標準電極電位に対して 0.0 V となるように設定した対照系についても、同様に吸引濾過、固液分離を行い、濾液中及び濾過後の土壌中の鉛濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

【0047】

【表 1】

表 1 鉛汚染土壌の電解析出除去試験結果

実験系 (カソード電極電位 V)	液相鉛溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壌中鉛残留濃度 (土壌への重量分配比%)	(電極への重量 分配比%) *
被験系 (-0.25 V)	0.05mg/L (0.01%)	52mg/kg (1.0%)	(98.9%)
対照系 (0.0 V)	173mg/L (43.4%)	23490mg/kg (46.8%)	(9.8%)

*電極への鉛重量分配比は、添加した土壌中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

【0048】

表1より、重金属類固体状汚染物を含むスラリーを強酸性雰囲気及び還元的雰囲気を維持することで、土壤に付着していた難溶性の鉛のうち98%以上がカソード電極に付着して、土壤及び間隙水より除去されたことがわかる。

【0049】

【実施例2】水銀汚染堆積物の電極還元洗浄試験

2000mL容プレキシグラス製リアクターの中央部に、陽イオン交換膜（トクヤマ製NEOSEPTA CMB）を設置して、リアクターを2分し、カソード区域及びアノード区域を設けた。

【0050】

カソード区域に、難水溶性の水銀汚染堆積物（総水銀含有濃度125mg/kg乾土）100gと、水道水800mLと、1:1塩酸50mLと、を添加し、テフロン（登録商標）製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌し、窒素ガスの散気管を挿入して、10mL/minの速度でカソード区域を窒素曝気し、被験系とした。

【0051】

チタン製金網のカソード電極を被験系内に挿入し、ポテンショスタットを介してアノード電極と接続させた。カソード区域から排出されるガスを捕集するために、過マンガン酸カリウム（50g/L）を含む1:4硫酸100mLを入れたガス洗浄瓶をリアクターに接続させた。

【0052】

アノード区域には、水道水800mLと、1:1塩酸5mLと、を添加し、グラファイト製のアノード電極を挿入した。

参照電極をカソード区域に挿入し、カソード電極電位を標準水素電極電位に対して-0.46Vとなるように、ポテンショスタットを調節した。カソード電極電位が-0.46Vに達してから20分間運転させた後、リアクター内のスラリーをGF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。カソード区域のpHは、1.0以下に維持した。リアクターからのガスを重金属トラップとしてのガス洗浄瓶に捕集させた。吸引濾過後、濾液中の総水銀濃度及び濾過後の堆積物中の水銀含有濃度を加熱気化原子吸光法を用いて測定し、ガス洗浄瓶中に捕集された水銀濃度を原子吸光法を用いて測定した。

【0053】

同じ実験装置を用いてカソード電極電位を水素標準電極電位に対して+0.2Vとなるように設定した対照系についても、同様に吸引濾過し、固液分離した後、濾液、濾過後の堆積物及びガス洗浄瓶中の水銀濃度を測定した。結果を表2に示す。

【0054】

【表2】

表2 水銀汚染堆積物の溶出試験結果

実験系 (カソード電極電位V)	液相水銀溶出濃度 (液相への重量分配比%)	堆積物中水銀残留濃度 (堆積物への重量分配比%)	ガス洗浄瓶捕集水銀濃度 (気相への重量分配比%)*
被験系 (-0.46V)	0.03mg/L (0.03%)	1.0mg/kg (0.8%)	124mg/L (99.2%)
対照系 (+0.2V)	10mg/L (64%)	16mg/kg (12.8%)	29mg/L (23.2%)

【0055】

表2より、堆積物に付着していた難溶性の水銀のうち99%が、酸性条件下で還元電位を印加することにより、堆積物及び間隙水中より除去されることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明によれば、重金属類で汚染されている、例えば、土壤、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、固体状被汚染物に含まれている重金属類の難溶性の画分まで確実に除去することができ、固体状被汚染物中の重金属類含有濃度そのものを低下させることができるので、処理時点のみならず将来にわたって重金属類の溶出による二次汚

染によるリスクを排除することが可能となる、という効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】図1は、電解析出反応を利用して鉛、カドミウム等を除去回収する本発明の好ましい一実施形態を示す概略説明図である。

【図2】図2は、電極反応を用いて水銀等を除去回収する本発明の好ましい別の実施形態を示す概略説明図である。

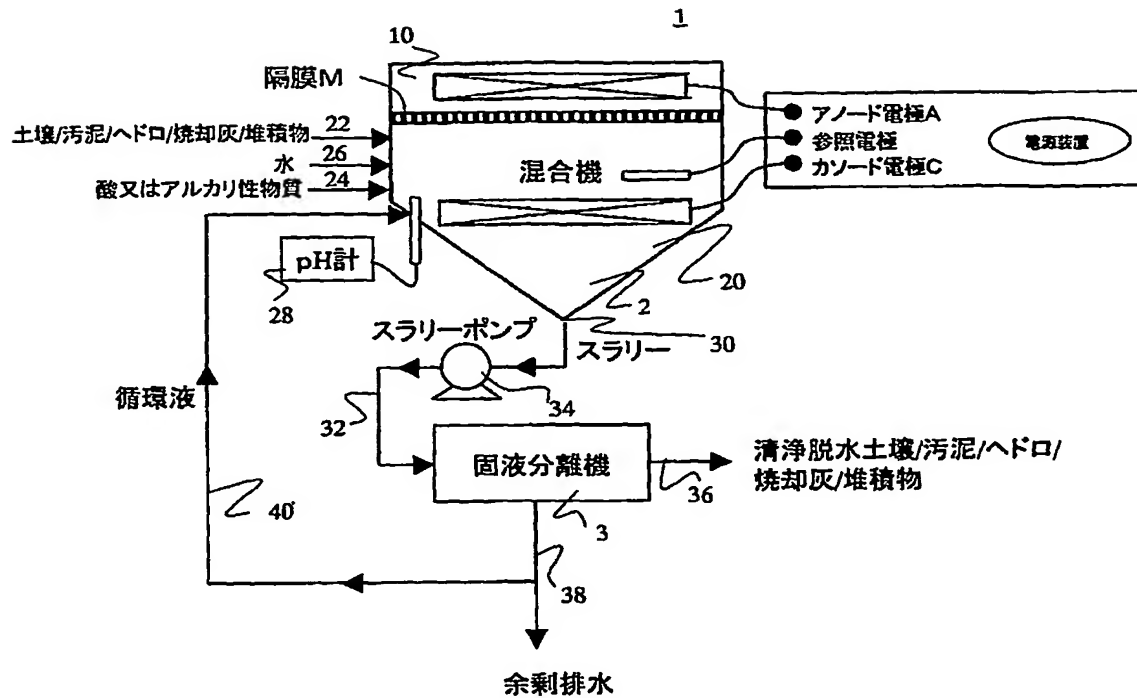
【符号の説明】

【0058】

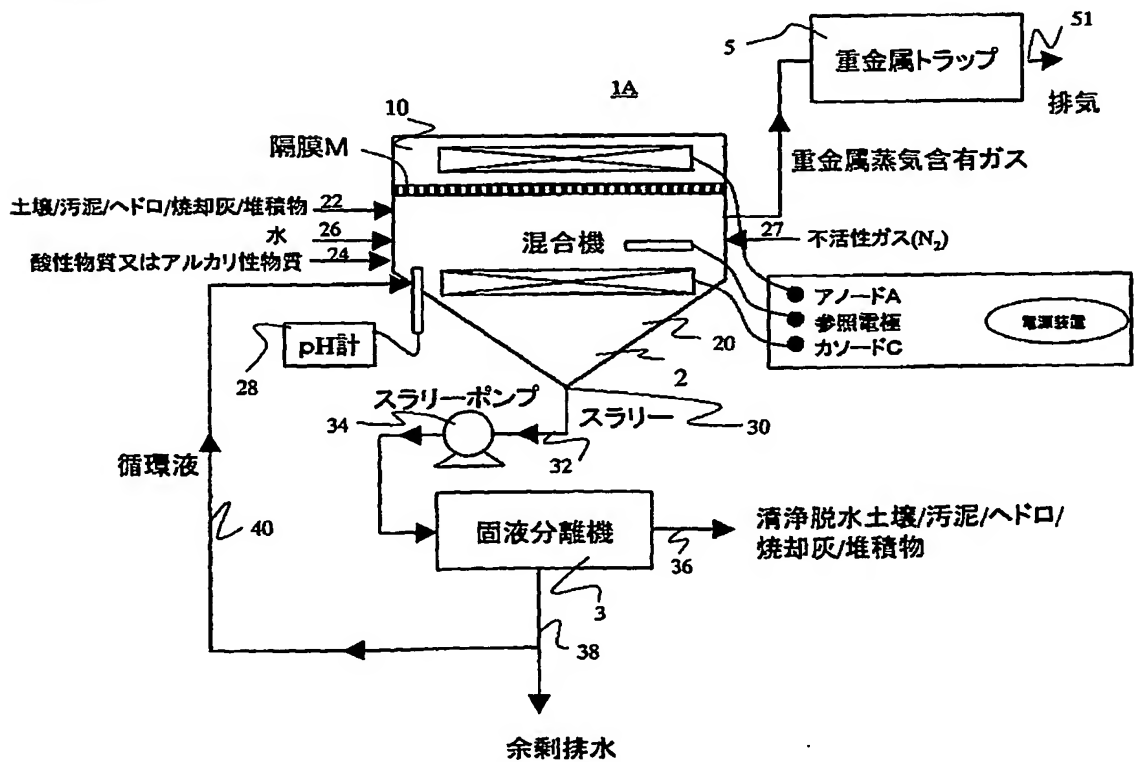
- 1 ; 1A : 浄化装置
- 2 : 反応槽 (スラリー形成槽)
- 3 : 固液分離機
- 5 : 重金属トラップ (ガス洗浄瓶)
- A : アノード電極
- C : カソード電極
- M : 隔膜
- 10 : アノード区域
- 20 : カソード区域
- 22 : 固体状被汚染物供給手段
- 24 : 酸性物質又はアルカリ性物質供給手段
- 26 : 水供給手段
- 27 : 不活性ガス供給手段 (散気管)
- 40 : 液体循環ライン

【書類名】図面

【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【解決課題】 土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、固体状被汚染物に含まれている重金属類の難溶性の画分まで確実に除去することができる浄化方法及び装置を提供する。

【解決手段】 反応槽 2 は、アノード電極 A とカソード電極 C との間に設けられた隔膜 M によって、アノード電極 A を含むアノード区域 10 と、カソード電極 C を含むカソード区域 20 とに隔離されている。カソード区域 20 には、固体状被汚染物供給手段 22 を介して重金属類を含む固体状被汚染物を、酸性物質又はアルカリ性物質供給手段 24 を介して酸性物質又はアルカリ性物質を、場合によっては水供給手段 26 を介して水を供給する。これらの混合物のスラリーを還元的雰囲気及び強酸性又は強アルカリ性雰囲気の共存下に維持して、重金属類を溶出及びカソード電極表面に電解析出させ、重金属類を固体状被汚染物及び間隙水から分離する。

【選択図】 図 1

特願 2003-350590

出願人履歴情報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

1990年 8月31日

新規登録

東京都大田区羽田旭町11番1号

株式会社荏原製作所

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015032

International filing date: 12 October 2004 (12.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-350590
Filing date: 09 October 2003 (09.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse